



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08G 18/08, 18/42, A61K 7/06 A61K 9/20, 9/32		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/03510 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 1994 (17.02.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01888 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juli 1993 (17.07.93)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(30) Prioritätsdaten: P 42 25 045.5 29. Juli 1992 (29.07.92) DE		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten außer US</i> ): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38, D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): NGUYEN KIM, Son [DE/DE]; Zederweg 9, D-6944 Hemsbach (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorscher Ring 2c, D-6710 Frankenthal (DE). SPEKLING-VIETMEIER, Kann [DE/DE]; Im Kirchenstueck 12, D-6730 Neustadt (DE).			
(54) Title: USE OF WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE POLYURETHANES AS AUXILIARY AGENTS IN COSMETIC AND PHARMACEUTICAL PREPARATIONS AND POLYURETHANES CONTAINING POLYLACTIC ACID POLYOLS INCORPORATED BY POLYMERIZATION			
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WASSERLÖSLICHEN ODER IN WASSER DISPERGIERBAREN POLYURETHANEN ALS HILFSMITTEL IN KOSMETISCHEN UND PHARMAZEUTISCHEN ZUBEREITUNGEN UND POLYURETHANE, DIE POLYMILCHSÄUREPOLYOLE EINPOLYMERISIERT ENTHALTEN			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ Y - \left[ \text{O} - \overset{\parallel}{\text{C}} - \text{CH} - \text{O} \right]_n \text{H} \end{array} \quad (\text{IV})$			
(57) Abstract			
<p>The use of water-soluble or water-dispersible polyurethanes of a) at least one compound containing two or more active hydrogen atoms per molecule, b) at least one diol containing acid or salt groups, and c) at least one diisocyanate, with a glass transition temperature of at least 15 °C and acid numbers from 12 to 150, or the salts of these polyurethanes as auxiliary agents in cosmetic and pharmaceutical preparations and water-soluble or water-dispersible polyurethanes which (a) contain at least 5 mol% of a polycondensate of lactic acid and a polyol of general formula (IV) in which Y is a radical of a di to quadrivalent alcohol, n is 1-50 and m is 1-4.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält, b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und c) mindestens einem Diisocyanat mit einer Glastemperatur von mindestens 15 °C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sowie wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane, die (a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol der allgemeinen Formel (IV) in der Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols, n 1-50 und m 1-4 bedeutet, einpolymerisiert enthalten.</p>			

**LIEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malta
BB	Barbados	CA	Canada	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	CN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CK	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monteiro	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen und Polyurethane, die Poly-  
5 milchsäurepolyole einpolymerisiert enthalten

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen  
10 oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden  
15 Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit einer Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als  
20 Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen und wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Poly-urethane.

Polyurethane, die zumindest teilweise biologisch abbaubar  
25 sind und Hydroxycarbonsäureeinheiten einpolymerisiert enthalten, sind bereits bekannt. Sie sind entweder wasserunlöslich, wie das Polyurethan aus Polymilchsäurediol und Diisocyanat, das aus der SU-A-1 016 314 bekannt ist, oder sie bilden zu weiche Filme, wie die aus der US-A-4 098 743 und  
30 der US-A-4 147 679 bekannten Polyurethane aus Poly( $\epsilon$ -caprolacton-diol)dimethylolpropionsäure und Diisocyanaten.

Wasserlösliche Polyurethane, die Carboxylgruppen aufweisende Diole einpolymerisiert enthalten, sind aus der  
35 US-A-3 412 054 und der US-A-3 658 939 bekannt. Sie werden als Klebstoff, Beschichtungsmittel und in Drucktinten verwendet. Sulfonat- und/oder Carboxylatgruppen enthaltende Polyurethane, die in Wasser dispergierbar sind, sind aus der DE-A-15 70 615 bekannt. Sie werden beispielsweise zur Beschichtung und zum Imprägnieren von Textilien, Leder, Papier, Holz und Metallen verwendet.  
40

In der Kosmetik werden Haarbehandlungsmittel, die beispielsweise als Haarverfestiger oder Haarspray vorliegen, zum Festigen, Strukturverbessern und Formgeben der Haare verwendet. Die Haarbehandlungsmittel bestehen vorwiegend aus einer

- 5 Lösung von filmbildenden Harzen oder synthetischen Polymeren. Bisher wurden in Haarbehandlungsmitteln hauptsächlich folgende Filmbildner verwendet: Schellack, Homo- und Copolymerisate des N-Vinylpyrrolidons, Copolymerisate von Vinylthernen/Maleinsäurehalbestern, von (Meth)acrylsäure oder deren  
10 Estern und Amiden und Crotonsäure mit Vinylresten.

Die Haarbehandlungsmittel werden in Form von Lösungen, vorzugsweise als ethanolische Lösungen, durch Sprühen auf die Haare gebracht. Nach dem Verdampfen des Lösemittels werden

- 15 die Haare an den gegenseitigen Berührungs punkten vom zurückbleibenden Polymer in der gewünschten Form gehalten. Die Polymeren sollen einerseits so hydrophil sein, daß sie aus dem Haar ausgewaschen werden können, andererseits sollen sie hydrophob sein, damit die mit den Polymeren behandelten Haare  
20 auch bei hoher Luftfeuchtigkeit ihre Form behalten und nicht miteinander verkleben.

Die bisher bekannten polymeren Filmbildner, wie Polyvinylpyrrolidone zeigen jedoch meistens als Nachteil eine zu hohe

- 25 Wasseraufnahme bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Diese Eigenschaft führt u.a. zu einem unerwünschten Verkleben der Haare und zu einem Verlust der Festigkeit und damit einem Zusammenbruch der Haarfrisur. Wird andererseits die Widerstandsfähigkeit gegen hohe Luftfeuchtigkeit verbessert, z.B. bei  
30 Copolymerisaten aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, so leidet darunter die Elastizität des Films und die Sprödigkeit dieser Filme kann nach der Haarbehandlung sogar zu einem unangenehmen Stauben und einem schuppigen Belag führen. Außerdem wird vor allem die Auswaschbarkeit bei der Reinigung der Haare sehr erschwert. Die obengenannten synthetischen Haarbehandlungsmittel sind aufgrund ihrer hydrolysebeständigen C-C-Kette biologisch nicht abbaubar. Schellack ist dagegen biologisch abbaubar, hat aber viele Nachteile. So sind seine Eigenschaften als Haarbehandlungsmittel im Vergleich zu den Homo- und Copolymerisaten des N-Vinylpyrrolidons schlechter, insbesondere bezüglich der Klebrigkei t, Wasserlöslichkeit und Steifigkeit. Da Schellack ein Natur-

produkt ist, sind seine Eigenschaften starken Schwankungen unterlegen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,  
 5 Hilfsmittel für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen sowie neue Stoffe zur Verfügung zu stellen.

Die erste Aufgabe wird erfundungsgemäß gelöst mit der Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren  
 10 Polyurethanen aus

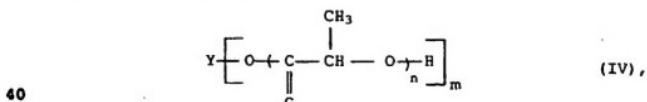
- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden  
 15 Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit einer Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als  
 20 Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

Die andere Aufgabe wird gelöst mit wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethanen aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden  
 25 Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, wenn sie als Verbindungen der Gruppe a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol  
 35 der allgemeinen Formel



in der

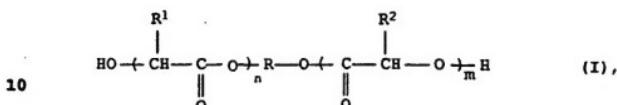
- Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,  
n 1 - 50 und  
5 m 1 - 4 bedeutet,

einpolymerisiert enthalten.

- Für die erfindungsgemäße Verwendung kommen alle wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethane in Betracht, die die oben angegebenen Komponenten a) bis c) einpolymerisiert enthalten, eine Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 aufweisen sowie die Salze der Polyurethane. Als Verbindungen der Gruppe a) kommen alle die für die Herstellung von Polyurethanen einsetzbaren Verbindungen mit 2 oder mehreren aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül in Betracht. Als Verbindungen der Gruppe a) eignen sich beispielsweise Diole, Diamine, Polyesterole, Polyetherole oder Mischungen der genannten Verbindungen, wobei bis zu 3 mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können. Geeignete Diole sind beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol, Polyetherole wie Polyethylenglykole mit Molekulargewichten bis zu 3000, Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit Molekulargewichten nach dem Zahlenmittel von bis zu 3000 oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise verwendet man aus der Gruppe der Diole und Polyetherole Ethylenglykol, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol und Hexaethylenglykol.
- Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, Propylen diamin, 1,4-Diaminobutan und Hexamethylendiamin sowie α,ω-Diamine, die durch Aminierung von Polyalkylenoxiden, insbesondere Polyethylenoxiden mit Ammoniak herstellbar sind.
- 40 Als Verbindungen der Gruppe a) kommen außerdem sämtliche Polyesterole in Betracht, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden, z.B. Umsetzungsprodukte aus Phthalsäure und Diethylenglykol, Isophthalsäure und

Butandiol-(1,4), Isophthalsäure/Adipinsäure und Hexan-diol-(1,6) sowie aus Adipinsäure und Ethylenglykol.

Insbesondere eignen sich als Polyesterole Poly( $\alpha$ -Hydroxycarbonsäurediole) der Formel



in der

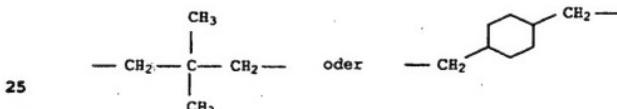
$R^1, R^2$   $H, C_1$ - bis  $C_5$ -Alkyl oder Aryl,

$15 \quad R$  Rest eines zweiwertigen Diols (Alkylenrest) mit 2 bis 8 C-Atomen

$n, m$  1 - 30 bedeuten.

Der Rest R in Formel I bedeutet vorzugsweise  $-CH_2-CH_2-$ ,

20



die Reste  $R^1$  und  $R^2$  stehen vorzugsweise für  $CH_3$ .

30 Geeignete  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren für die Herstellung der Poly- $\alpha$ -Hydroxycarbonsäurediole sind beispielsweise Milchsäure,  $\alpha$ -Hydroxybuttersäure, Lactid und Glyoxylsäure. Vorfzugsweise setzt man Milchsäure ein, von der sämtliche Isomeren geeignet sind: L,D,DL-Milchsäure.

35

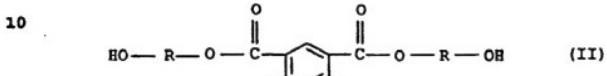
Zur Herstellung der Polyurethane kann man auch Mischungen von Verbindungen der Gruppe a) einsetzen, z.B. Mischungen aus einem Diol und einem Polyesterol, oder einem Diol und Polyetherolen. In den Mischungen können bis zu 3 mol-% der

40

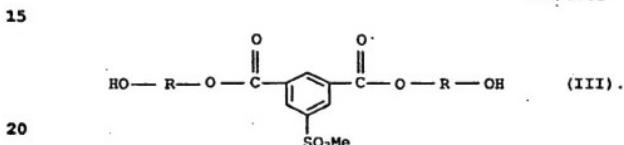
genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein. Geeignete Triole sind beispielsweise Glycerin, Trime-

thylolethan oder Trimethylolpropan. Als Triamine eignen sich insbesondere Diethylentriamin oder Dipropylentriamin.

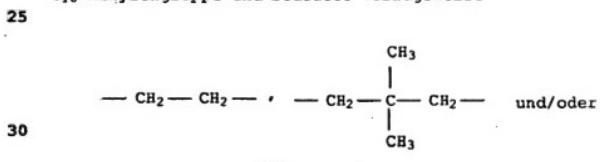
Als Verbindungen der Gruppe b) zur Herstellung der Polyurethane können alle hierfür üblichen Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diole eingesetzt werden. Insbesondere eignen sich Dimethylolpropansäure, Verbindungen der Formel



und/oder



In den Formeln II und III steht R jeweils für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylengruppe und bedeutet vorzugsweise



35

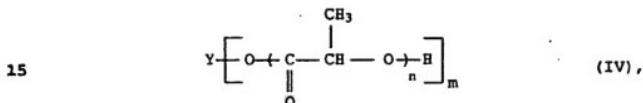
In Formel III steht Me für Na oder K.

Zur Herstellung der Polyurethane können die üblicherweise verwendeten Di- und Polyisocyanate verwendet werden. Besonders bevorzugt verwendet man als Verbindungen der Gruppe c) Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat. Wie bei der Herstellung von Polyurethanen

üblich, kann man Kettenverlängerer verwenden. Geeignete Kettenverlängerer sind beispielsweise Hexamethylendiamin, Piprazin, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diaminocyclohexan, Neopentandiamin und 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan.

5

Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare biologisch abbaubare Polyurethane, die als Komponente a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol 10 der allgemeinen Formel



in der

20

Y Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,

n 1 - 50 und

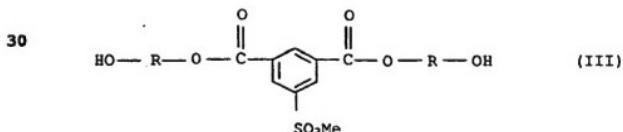
m 1 - 4 bedeutet,

25 einpolymerisiert enthalten, sind neue Stoffe. Die Verbindungen der Formel IV sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man einen 2- bis 4-wertigen Alkohol mit 1 bis 50 mol Milchsäure verestert. Vorzugsweise verwendet man als Verbindungen der Gruppe a) Umsetzungsprodukte von Diolen mit 30 Milchsäure, wobei man pro Mol Diol bis zu 50 mol, insbesondere 5 bis 30 mol Milchsäure einsetzt. Als Diol eignet sich beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Neopentylglykol oder 1,6-Bexandiol sowie Polyetherole, wie Diethylenglykol, Triethyleneglykol, Tetraethyleneglykol, Pentaethyleneglykol, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid oder Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, die die Alkylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung angeordnet enthalten können. Die Polyetherole haben Molekulargewichte bis zu 40 3000, vorzugsweise bis zu 1000. Als Komponente a) zur Herstellung der neuen Polyurethane können die Verbindungen der Formel IV entweder allein verwendet werden oder in Mischung mit anderen, für die Herstellung von Polyurethanen üblicher-

weise eingesetzten Verbindungen der Komponente a), die oben genannt sind. Sofern Mischungen aus verschiedenen Verbindungen der Gruppe a) in Betracht kommen, setzt man von den Verbindungen der Formel IV mindestens 5, vorzugsweise mindestens 20 mol-% in der Mischung ein.

Die oben bezeichneten neuen Polyurethane sind dadurch erhältlich, daß man die Verbindungen der Gruppen a) und b) unter einer Inertgasatmosphäre in einem inertem Lösemittel bei 10 Temperaturen von 70 bis 130°C mit den Verbindungen der Gruppe c) umsetzt. Diese Umsetzung kann ggf. in Gegenwart von Kettenverlängerern durchgeführt werden, um Polyurethane mit höheren Molekulargewichten herzustellen. Wie bei der Herstellung von Polyurethanen üblich, werden die Komponenten 15 [(a)+(b)]:c im molaren Verhältnis von 0,8 bis 1;1:1 eingesetzt. Die Säurezahl der Polyurethane wird von der Zusammensetzung und der Konzentration der Verbindungen der Komponente (b) in der Mischung aus den Komponenten (a)+(b) bestimmt. Die Polyurethane haben K-Werte nach H. Fikentscher 20 (bestimmt in 0,1 gew.-%igen Lösungen in N-Methylpyrrolidon bei 25°C und pH 7) von 15 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50.

Ebenfalls neue Stoffe sind wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare biologisch abbaubare Polyurethane, die als 25 Komponente b) mindestens 5 mol-% einer Verbindung der Formel III



35 in der R für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylengruppe und Me für Na oder K steht, eingepolymerisiert enthalten.

Sämtliche oben beschriebenen Polyurethane werden erfindungsgemäß als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen verwendet. Für die Anwendung im kosmetischen und pharmazeutischen Bereich werden diejenigen Polyurethane eingesetzt, die Säurezahlen von 12 bis 150, vorzugsweise 30

bis '90 sowie eine Glastemperatur von mindestens 15°C haben. Die Glastemperatur  $T_g$  kann bis zu 120°C betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 30 bis 100°C. Die Glastemperatur  $T_g$  wird nach ASTM D 3418 bestimmt.

5

Die Polyurethane sind nach Neutralisation (teilweise oder vollständig) wasserlöslich bzw. ohne Zuhilfenahme von Emulgatoren in Wasser dispergierbar. In aller Regel weisen die Salze der Polyurethane, die durch Neutralisation mit Basen daraus erhältlich sind, eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten Polyurethane. Als Base für die Neutralisation der Polyurethane können Alkalimetallbasen wie Natronlauge, Kalilauge, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder 15 Kaliumhydrogencarbonat und Erdalkalimetallbasen wie Calciumhydroxyd, Calciumoxid, Magnesiumhydroxyd oder Magnesiumcarbonat sowie Ammoniak und Amine verwendet werden. Besonders für den Einsatz in Baarbehandlungsmitteln haben sich zur Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane 20 2-Amino-2-Methylpropanol, Diethylaminopropylamin und Triisopropanolamin bewährt. Die Neutralisation der Säuregruppen enthaltenden Polyurethane kann auch mit Hilfe von Mischungen mehrerer Basen vorgenommen werden, z.B. Mischungen aus Natronlauge und Triisopropanolamin. Die Neutralisation kann je 25 nach Anwendungszweck partiell z.B. zu 20 bis 40 % oder vollständig, d.h. zu 100 % erfolgen.

Sind die erfindungsgemäßen Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wäfigrigen Mikrodispersionen mit 30 Teilchendurchmessern von üblicherweise 5 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 80 nm, und Feststoffgehalten von üblicherweise 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 30 Gew.-%, zur Anwendung gebracht werden. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Die von Milchsäurepolyolen abgeleiteten Polyurethane sind zumindest teilweise biologisch abbaubar. Sämtliche Säuregruppen enthaltenden Polyurethane sind am Klärschlamm zu 40 mehr als 90 % eliminierbar (bestimmt nach Zahn-Wellens gemäß DIN 38 412, Teil 25).

Die oben beschriebenen Polyurethane werden außer in der Haarkosmetik auch für Cremes und im Pharmabereich als Tablettüberzugsmittel und Tablettenbinder verwendet. Die oben beschriebenen neuen Stoffe, die als charakteristische

5 Bestandteile mindestens eine Verbindung der Formel IV einpolymerisiert enthalten, können darüber hinaus noch als Schlichtemittel und als in Wasser löslicher Klebstoff verwendet werden. Für die Verwendung als Klebstoff eignen sich insbesondere solche Polyurethane, die Einheiten der Formel IV einpolymerisiert enthalten und Glastemperaturen unterhalb von 15°C aufweisen. Sofern die oben beschriebenen Polyurethane als Haarbehandlungsmittel verwendet werden, gelangen sie meistens in Form von wässrigen oder ethanolischen Lösungen zur Anwendung. Der Feststoffgehalt dieser Lösungen

10 beträgt 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Polyurethan oder Salz eines Polyurethans.

15

#### Beispiele

#### 20 Allgemeine Herstellungsvorschrift

In einem 4-Halskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Rückflußkühler und Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, werden die in der Tabelle angegebenen Verbindungen a) und b) im Methylethylketon gelöst. Dazu wird das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von ca. 80°C unter Röhren erhitzt. Sobald sich alles gelöst hat, kühlt man das Reaktionsgemisch auf ca. 50°C ab und tropft unter Röhren das in der Tabelle unter c) jeweils angegebene Diisocyanat zu. Die Reaktionstemperatur steigt dabei an. Bei einer Innentemperatur von 90°C wird das Reaktionsgemisch dann solange gerührt, bis der Isocyanatgruppengehalt des Gemisches praktisch konstant bleibt. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur in dem Bereich von 10°C bis 30°C ab und tropft bei dieser Temperatur das in der Tabelle angegebene Diamin langsam zu. Man röhrt das Reaktionsgemisch dann noch solange in diesem Temperaturbereich, bis der Isocyanatgruppengehalt auf 0 abgefallen ist. Sofern man keinen Kettenverlängerer zusetzt, werden die restlichen Isocyanatgruppen durch Zusatz von Aminen, z.B. 2-Amino-2-methyl-1-propanol inaktiviert. Man fügt dann Ethanol zu und entfernt den größten Teil des Methylethylketons und des Ethanols unter verminderter Druck bei ca. 40°C. Das rest-

25

30

35

40

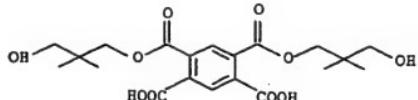
liche Ethanol wird im Vakuumtrockenschrank bei 50°C entfernt. Man erhält nach dem Trocknen ein elastisches bis sehr hartes Produkt, das in Ethanol sowie in Wasser - vorzugsweise nach der Neutralisation mit einem Amin - löslich bzw. 5 dispergierbar ist.

Anstelle der Zugabe von Ethanol zum Reaktionsgemisch kann man auch Wasser zusetzen und das Reaktionsprodukt neutralisieren, z.B. mit einem Amin. Das als Lösemittel verwendete 10 Methylmethyleketon kann dann im Vakuum bei 40°C abdestilliert werden, so daß man direkt eine wäbrige Lösung bzw. Dispersion eines säuregruppenenthaltenden Polyurethans mit den in der Tabelle angegebenen Eigenschaften erhält. Die Abkürzungen in der Tabelle haben folgende Bedeutung:

15

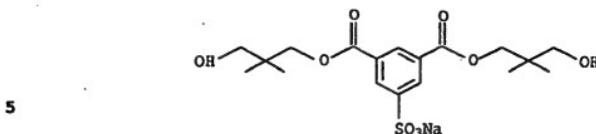
PEG300:	Polyethyenglykol $M_w = 300$ g/mol
NPG:	Neopentylglykol
20 DMPA:	Dimethylolpropansäure
IPDI:	Isophorondiisocyanat
P(IPS/ADS-VI):	Polyesterol mit $M_w = 1000$ g/mol aus Isophthalsäure, Adipinsäure und Hexandiol.
25 P(ADS-DEG):	Polyesterol mit $M_w = 500$ g/mol aus Adipinsäure und Diethylenglykol
P(PS-DEG):	Polyesterol mit $M_w = 450$ g/mol aus Phthal-säure und Diethylenglykol
P(MIS-EG):	Polymilchsäure-ethylen glykol $M_w = 500$ g/mol.
30 P(PMDA-NPG):	Kondensat aus Pyromellitsäuredianhydrid und Neopentylglykol vom Molekulargewicht $M_w$ von ca. 430 mit der Struktur

35



40

P(SIPS-NPG): Kondensat aus 5-Natriumsulfonato-isophthalsäure mit Neopentylglykol vom Molekulargewicht  $M_w$  ca. 440 und der Struktur



- |  |  |        |
|--|--|--------|
| NMP:   | N-Methylpyrrolidon   |        |
| EtOH:  | Ethanol  |        |
| 10 1:  | leicht löslich   |        |
| disp:  | dispersgierbar   |        |
| <br>Die biologische Abbaubarkeit der Polyurethane wurde nach Zahn-Wellens, DIN 38 412, Teil 25 bestimmt. |  |        |
| 15   | Die Polyurethane 1 bis 5 gehören zum Stand der Technik, während die Polyurethane 6 und 7 neue Stoffe gemäß Erfindung sind. |        |
| 20   | Um die Verwendung als Haarbehandlungsmittel zu demonstrieren, wurden folgende Haarbehandlungsmittel hergestellt:           |        |
| <br>(a) Aerosol-Haarspray (rein ethanolisch)   |  |        |
| 25   | Polyurethan gemäß Beispiel 3   | 3%     |
|  | 2-Amino-2-methyl-propanol  | 0,26%  |
|  | Ethanol abs.   | 61,74% |
|  | Dimethylether  | 35 %   |
| 30   | (b) Aerosol-Haarspray (wässrig-alkoholisch)  |        |
|  | Polyurethan gemäß Beispiel 3   | 3,00%  |
|  | 2-Amino-2-methyl-propanol  | 0,26%  |
|  | Wasser dest.   | 10,00% |
| 35   | Ethanol abs.   | 51,74% |
|  | Dimethylether  | 35,00% |
| <br>(c) Handpumpenspray  |  |        |
| 40   | Polyurethan gemäß Beispiel 3   | 6,00%  |
|  | 2-Amino-2-methyl-propanol  | 0,52%  |
|  | Wasser dest.   | 93,48% |

13

## (d) Haarfestiger (rein wäßrig)

	Polyurethan gemäß Beispiel 5	4,00%
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,37%
5	Wasser dest.	95,63%

## (e) Haarfestiger (wäßrig-alkoholisch)

10	Polyurethan gemäß Beispiel 5	4,00%
	2-Amino-2-methyl-propanol	0,37%
	Wasser dest.	63,75%
	Ethanol abs.	31,88%

15

20

25

30

35

40

Tabelle

Poly- ure- than Nr.	Komponente (a)	Diol	Komponente (b) säurehaltiges Diol	Komponente (c) Diisocyanat	Diamin
1	PEGJ00 [1]; NPG [0,5]	DMPA [1,5]		IPDI [3,2]	Piperazin [0,2]
2	P(ADS-DEG) [1]	DMPA [1,3]		IPDI [2,1]	-
3	P(IPS/ADS-VI) [1]; NPG [2]	DMPA [3]		IPDI [6]	-
4	P(IPS/ADS-VI) [1]; NPG [2]	DMPA [2,5] P(SIPS-NPG) [1]		IPDI [6,5]	Piperazin [0,003]
5	P(PS-DEG) [1]	DMPA [1,5]		IPDI [2,7]	Piperazin [0,03]
6	P(MIS-EG) [1]	DMPA [2]		IPDI [2,7]	-
7	P(MIS-EG) [1]; NPG [2]	P(PHDA-NPG) [1] P(SIPS-NPG) [1]		IPDI [4,5]	-

Tabelle - Forts. -

Poly-ure-than-Nr.	Säurezahl	T <sub>G</sub> <sup>1)</sup> [°C]	K-Wert 0,149 in NMP	Löslichkeit 2) EtOH      H <sub>2</sub> O	Curl Retention (25°C, 90% rel. Feuchte, 5h)	biolog. Ab- baubarkeit Zahn- Wellens
1	62	68	37,4	1 disp.	54	-
2	68	62	26	1 disp.	35	-
3	54	71	32	1 disp.	86	94
4	50	88	34,4	disp. disp.	88 <sup>3)</sup>	-
5	58	70	32,7	disp. 1	75	-
6	84	86	28	1 1	32	91
7	45	71	26,5	1 1	39	97

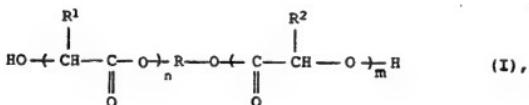
- 1) Glastemperatur T<sub>G</sub> wurde durch Differential Thermo Analyse nach ASTM D3418 ermittelt.  
 2) Die Löslichkeit wurde nach der Neutralisation mit 2-Amino-2-methylpropanol auf pH 7 ermittelt  
 (5%ige Lösung, RT)  
 3) Die Curl-Retention von Polyurethan 4 wurde in Ethanol:H<sub>2</sub>O (50:45) gemessen.

### **Patentansprüche**

1. Verwendung von wasserlöslichen oder in Wasser dispergierten Polyurethanen aus
    - a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
    - b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
    - c) mindestens einem Diisocyanat

mit einer Glastemperatur von mindestens 15°C und Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane als Hilfsmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (a) Diole, Diamine, Polyesteroole, Polyetherole oder deren Mischungen mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von jeweils bis zu 3000 verwendet, wobei bis zu 3 mol-% der genannten Verbindungen durch Triole oder Triamine ersetzt sein können.
  3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der Gruppe (a) mindestens 20 mol-% Poly( $\alpha$ -hydroxycarbonsäurediole) der Formel

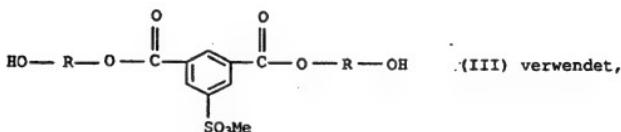
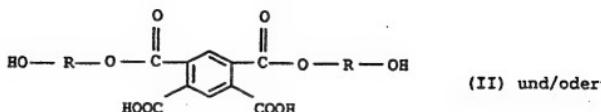


in der

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> R, C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkyl oder Aryl,  
 R Rest eines zweiwertigen Diols (Alkylenrest)  
 mit 2 - 8 C-Atomen  
 n, m 1 - 30 bedeuten.

verwendet werden.

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (b) Dimethylolpropan-säure, Verbindungen der Formeln



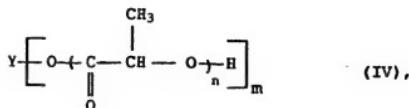
in denen R jeweils für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylengruppe und Me für Na oder K steht.

5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der Gruppe (c) Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat verwendet.

6. Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane aus

- a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
- b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
- c) mindestens einem Diisocyanat

mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen der Gruppe (a) mindestens 5 mol-% eines Polykondensats aus Milchsäure und einem Polyol der allgemeinen Formel



in der

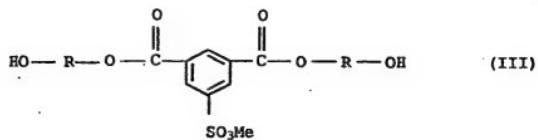
$\text{Y}$  Rest eines 2- bis 4-wertigen Alkohols,  
 $n$  1 - 50 und  
 $m$  1 - 4 bedeutet,

einpolymerisiert enthalten.

7. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polyurethane nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen der Gruppen (a) und (b) unter einer Inertgasatmosphäre in einem inertem Lösemittel bei Temperaturen von 70 bis 130°C mit den Verbindungen der Gruppe (c) umsetzt, wobei gegebenenfalls übliche Kettenverlängerer mitverwendet werden.
8. Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Polyurethane aus
  - a) mindestens einer Verbindung, die zwei oder mehrere aktive Wasserstoffatome pro Molekül enthält,
  - b) mindestens einem Säure- oder Salzgruppen enthaltenden Diol und
  - c) mindestens einem Diisocyanat

mit Säurezahlen von 12 bis 150 oder den Salzen dieser Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Verbindungen der Gruppe b) mindestens 5 mol-% einer Verbindung der Formel III

19



in der R für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylengruppe und Me für  
Na oder K steht, einpolymerisiert enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/01888

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 : C08G 18/08; C08G 18/42; A61K 7/06; A61K 9/20 A61K 9/32  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 : C08G; A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 043 974 (BAYER) 20 January 1982, see claims 1,5,6,8 see page 6, lines 7-18 see page 9, lines 2-9	1,2
Y	US, A, 4 743 673 (C.W. JOHNSTON ET AL.) 10 May 1988, see claims 1,2,11,12,33 see column 2, lines 25-58 see column 7, lines 3-16	1,2
Y	US, A, 3 835 081 (K.H. REMLEY) 10 September 1974, see claim 1 see column 3, lines 23-56	1,2
X	EP, A, 0 039 162 (MINNESOTA MINING) 4 November 1981, see claims 1-4 see page 3, line 24 - page 4, line 32 see page 7, line 23 - page 8, line 22	8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 21 October 1993 (21.10.93)	Date of mailing of the international search report 2 November 1993 (02.11.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP93/01888

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A, 3 814 536 (HITACHI MAXELL LTD.) 11 October 10 November 1988, see claim 1 see page 4, lines 1-43 see example 1 -----	8
A	US, A, 3 975 350 (D.E. HUGGIN ET AL.) 17 August 1976, see claims 1,21,22 see column 4, lines 40-65 see example 8 -----	1

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9301888  
SA 77069

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

21/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0043974	20-01-82	DE-A-	3026575	04-02-82
		AT-T-	8014	15-07-84
		AU-B-	543561	26-04-85
		AU-A-	7245381	21-01-82
		CA-A-	1177402	06-11-84
		JP-A-	57048916	20-03-82
US-A-4743673	10-05-88	EP-A-	0401215	12-12-90
		WO-A-	8907619	24-08-89
US-A-3835081	10-09-74	CA-A-	1000431	23-11-76
		NL-A-	7302704	29-01-74
EP-A-0039162	04-11-81	US-A-	4307219	22-12-81
		JP-C-	1624374	18-11-91
		JP-B-	2050932	05-11-90
		JP-A-	57000119	05-01-82
DE-A-3814536	10-11-88	JP-A-	63275024	11-11-88
US-A-3975350	17-08-76	US-A-	3822238	02-07-74
		CA-A-	1061931	04-09-79

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Attestat

PCT/EP 93/01888

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassefikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der internationales Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassefikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08G18/08; C08G18/42; A61K7/06; A61K9/20  
A61K9/32

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestproduktstoff<sup>7</sup>

Klassifikationsystem	Klassifikationszeichen
Int.Kl. 5	C08G ; A61K

Recherchierte nicht zum Mindestproduktstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiets fallen<sup>8</sup>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

Art. <sup>10</sup>	Kenntzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP,A,0 043 974 (BAYER) 20. Januar 1982 siehe Ansprüche 1,5,6,8 siehe Seite 6, Zeile 7 - Zeile 18 siehe Seite 9, Zeile 2 - Zeile 9	1,2
Y	US,A,4 743 673 (C.W. JOHNSTON ET AL.) 10. Mai 1988 siehe Ansprüche 1,2,11,12,33 siehe Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 58 siehe Spalte 7, Zeile 3 - Zeile 16	1,2
Y	US,A,3 835 081 (K.H. REMLEY) 10. September 1974 siehe Anspruch 1 siehe Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 56	1,2
		-/-

<sup>6</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:<sup>7</sup> "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<sup>8</sup> "E" älteres Dokument, das jedoch erst an oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht wurde<sup>9</sup> "L" Veröffentlichung, die eine technische Erfindung, die keinem geschäftsfähigen Vertrieb erzielbar ist, darstellt oder dass die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannte Veröffentlichung belegte werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie umgekehrt)<sup>10</sup> "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mindliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen<sup>11</sup> "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem bezeichneten Prioritätsdatum veröffentlicht wurde ist<sup>10</sup> "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationales Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht wurde, ist nicht als Anspruchsbasis zu betrachten, sondern nur zum Verständnis des der Erfüllung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<sup>11</sup> "V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfüllung kann nicht als neu oder erforderlicher Tätigkeit herbeieidt betrachtet werden<sup>12</sup> "W" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfüllung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<sup>13</sup> "X" Veröffentlichung, die Mitglied einerseits Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationales Recherche

21.OCTOBER 1993

Abmeldatum des internationales Recherchenberichts

2.11.93

Internationale Recherchebehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bewilligten Bediensteten

VAN PUYMBROECK M. A.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kenntzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 039 162 (MINNESOTA MINING) 4. November 1981 siehe Ansprüche 1-4 siehe Seite 3, Zeile 24 - Seite 4, Zeile 32 siehe Seite 7, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 22 -----	8
X	DE,A,3 814 536 (HITACHI MAXELL LTD.) 10. November 1988 siehe Anspruch 1 siehe Seite 4, Zeile 1 - Zeile 43 siehe Beispiel 1 -----	8
A	US,A,3 975 350 (D.E. HUGGIN ET AL.) 17. August 1976 siehe Ansprüche 1,21,22 siehe Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 65 siehe Beispiel 8 -----	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301888  
SA 77069

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am. Diese Angaben dienen zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0043974	20-01-82	DE-A- 3026575 AT-T- 8014 AU-B- 543561 AU-A- 7245381 CA-A- 1177402 JP-A- 57048916	04-02-82 15-07-84 26-04-85 21-01-82 06-11-84 20-03-82
US-A-4743673	10-05-88	EP-A- 0401215 WO-A- 8907619	12-12-90 24-08-89
US-A-3835081	10-09-74	CA-A- 1000431 NL-A- 7302704	23-11-76 29-01-74
EP-A-0039162	04-11-81	US-A- 4307219 JP-C- 1624374 JP-B- 2050932 JP-A- 57000119	22-12-81 18-11-91 05-11-90 05-01-82
DE-A-3814536	10-11-88	JP-A- 63275024	11-11-88
US-A-3975350	17-08-76	US-A- 3822238 CA-A- 1061931	02-07-74 04-09-79